

## **MANUFACTURE OF THERMOELEMENT FOR ELECTRONIC WRISTWATCH**

Patent Number: JP63020880  
Publication date: 1988-01-28  
Inventor(s): SATO KEIJI  
Applicant(s): SEIKO INSTR & ELECTRONICS LTD  
Requested Patent: JP63020880  
Application Number: JP19860165743 19860715  
Priority Number(s):  
IPC Classification: H01L35/32  
EC Classification:  
Equivalents: JP8028531B

### **Abstract**

**PURPOSE:** To form a thermoelement for a wristwatch efficiently without assembling several thousand minute elements one by one by alternately laminating tabular N-type and P-type thermoelectric materials and heat insulating materials in order of heat insulating material, N-type thermoelectric material, heat insulating material and P-type thermoelectric material.

**CONSTITUTION:** Tabularly worked (Bi, Sb)<sub>2</sub>(Se, Te)<sub>3</sub> P-type thermoelectric materials and N-type thermoelectric materials and heat insulating materials consisting of an epoxy resin are prepared, a fixed number of these materials are laminated repeatedly in order of heat insulating material 1, N-type thermoelectric material 2, heat insulating material 1 and P-type thermoelectric material 3, trenches are formed in a laminated parent body at regular intervals, and the trench sections are filled with the epoxy resin, thus manufacturing a heat-insulating material. The connecting sections of the same thermoelectric material at lower ends are removed through polishing, thus forming a thermoelement in which the N-type thermoelectric materials 2 and the P-type thermoelectric materials 3 are arranged constantly to the heat-insulating materials 1. Accordingly, minute several thousand thermoelements can be manufactured comparatively easily by utilizing a thermoelectric material, such as a single crystal, an ingot material, a sintering material, etc.

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-20880

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)1月28日

H 01 L 35/32  
// G 04 C 10/00

7131-5F  
7809-2F

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑮ 発明の名称 電子腕時計用熱電素子の製造方法

⑯ 特 願 昭61-165743

⑰ 出 願 昭61(1986)7月15日

⑱ 発 明 者 佐 藤 恵 二 東京都江東区亀戸6丁目31番1号 セイコー電子工業株式  
会社内

⑲ 出 願 人 セイコー電子工業株式 東京都江東区亀戸6丁目31番1号  
会社

⑳ 代 理 人 弁理士 最 上 務 外1名

#### 明 細 書

##### 1. 発明の名称

電子腕時計用熱電素子の製造方法

##### 2. 特許請求の範囲

電子腕時計のエネルギー源として使用する熱電素子の製造方法において、

板状のN形およびP形熱電材料および断熱材を、断熱材-N形熱電材料-断熱材-P形熱電材料の順に交互に積層する工程と、

この積層体に一定間隔で溝を形成し、次にこの溝に断熱材を充填する工程と、

その後、熱電材料の連結部を除去する工程とを有する電子腕時計用熱電素子の製造方法。

##### 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は電子腕時計のエネルギー源として利用する電子腕時計の製造方法に関するものである。

(発明の概要)

本発明は得られる温度差が小さくて、しかも限られた素子容積のため、微細な熱電素子を数千個も形成する必要がある電子腕時計のエネルギー源としての熱電素子の製造方法において、板状のN形及びP形熱電材料と、有機樹脂、ガラス、雲母、磁器などのような熱伝導率の小さい断熱材を、積層することにより、単独では強度の小さい熱電材料を微細な素子に加工することを可能とし、しかも積層と、研削など工程の利用により、数千個の微細な熱電素子を1個1個組立てる必要がなく、効率的に形成し、しかも電極形成もめっきや物理的蒸着や、ホトリングラフィとの組合せで容易に可能とするものである。

(従来の技術)

電子腕時計において、体温と環境との温度差を利用した熱電素子と蓄電器や2次電池との組合せにより半永久電源を得ることが考えられるが、この場合、必要な電流は平均1 $\mu$ A程度と極めて小さくてよいが、電圧は少なくとも1V程度は必要であり、しかも腕時計を腕からはずした場合を想

定すると、温度差が生じていない場合でもできるだけ長時間作動し、かつ、急速充電が可能のためには、できるだけ得られる電圧と電流は大きいことが好ましい。

ところで、腕時計において熱電素子が得ることのできる温度差はせいぜい  $1 \sim 3^\circ\text{C}$  程度と小さく、しかもその面積は最大  $6\text{ cm}^2$  程度が望ましい。

ところで、熱電材料のゼーベック係数は  $200 \sim 400\text{ }\mu\text{V/k}$  程度であり、かつ抵抗率はゼーベック係数の大きいものほど大きくなる。

常温付近で最も優れた性能指数をもつものとして、 $(\text{Bi}, \text{Sb})_2(\text{Te}, \text{Se})_3$  系熱電材料があるが、この材料でも、N形及びP形ともゼーベック係数は  $200\text{ }\mu\text{V/k}$ 、抵抗率は  $10^{-3}\text{ }\Omega\text{ cm}$  程度である。

従って、例えば温度差  $2^\circ\text{C}$  で電圧  $2\text{ V}$  を得るためにはN形及びP形両素子数は5000個という極めて大きな数となる。

このため電子腕時計の熱電素子の製造方法としては、電子通信技術研究報告C P M84-76にみられるごとく、薄膜プロセスにより形成することが

溝を形成し、その後、この溝に断熱材を充填し、その後、同一熱電材料の連結部を除去することにより、断熱材に囲まれ、孤立したN形及びP形熱電素子を形成する。

熱電材料は強度に優れ、熱伝導率の小さな有機樹脂、ガラス、雲母、磁器などの断熱材を積層することにより微細な加工も可能となり、しかも積層状態で加工するので、実質的に一度に多数の加工及び組立が実現でき、微小で強度の弱い素子を1個1個取扱う必要がなくなる。

#### (実施例)

以下本発明の実施例を図面に基づき説明する。

板状に加工した  $(\text{Bi}, \text{Sb})_2(\text{Se}, \text{Te})_3$  系のP形熱電材料及びN形熱電材料、エポキシ樹脂の断熱材を用意し、第1図(a)に斜視図で示すように断熱材1-N形熱電材料2-断熱材1-P形熱電材料3の順に積り返し、所定数積層し、これを第1図(b)に斜視図で示すように一定間隔で溝を形成し、第1図(c)に斜視図で示すように、積層母体から切り離した。その後、溝の部分にエポキシ樹脂を充填

考えられる。

#### (発明が解決しようとする問題点)

電子腕時計用熱電素子の製造方法として薄膜プロセスを利用した場合、得られる膜厚に限度があり、しかも抵抗が大きくなるため、生ずる電流が小さいという欠点があり、また電極の形成などでも容易でない。

焼結体、溶製材、単結晶などから  $0.1\text{ mm} \times 0.1\text{ mm} \times 3\text{ mm}$  程度の素子を作り、これを組立てることも考えられるが、このような素子は強度が弱く、しかもこのような微小な素子を数千個も並べることは事実上不可能である。

そこで本発明は、数千個の微小な素子を1個1個組立てることなく、効率的に腕時計用熱電素子を形成することを可能とするものである。

#### (問題点を解決するための手段)

本発明では、電子腕時計用熱電素子の製造において、板状のN形及びP形熱電材料及断熱材を、断熱材-N形熱電材料-断熱材-P形熱電材料の順に交互に積層し、次にこの積層体に一定間隔で

して断熱材とした。その後、下端の同一熱電材料の連結部を研削により除去し、第1図(d)に示すように、断熱材1にN形熱電材料2及びP形熱電材料3が一定に配列した熱電素子を製作した。

その後、スパッタにより全面に電極材料を形成し、エッチングにより所定のパターン電極4を形成し、N形熱電材料及びP形熱電材料を直列に結合した。(第2図)。

このようにして全素子数7000個で、全体の寸法  $30\text{ mm} \times 20\text{ mm} \times 3.5\text{ mm}$  の熱電素子を製造した。

この熱電素子は温度差  $2.3^\circ\text{C}$  において生じた電圧は  $2.97\text{ V}$  であった。

#### (発明の効果)

以上述べたように、本発明では、熱電材料と断熱材を積層し、その後、一定間隔で溝を形成し、その溝に断熱材を充填した後、同一熱電材料の連結部を除去するという工程により、単結晶、溶製材、焼結材などの熱電材料を利用して、微小な数千個の熱電素子を比較的容易に実現でき、腕時計などの低温度差で、容積の小さな熱電素子の供給

が可能となる。

#### 4. 図面の簡単な説明

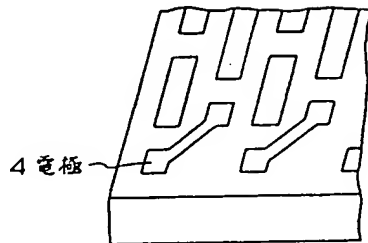
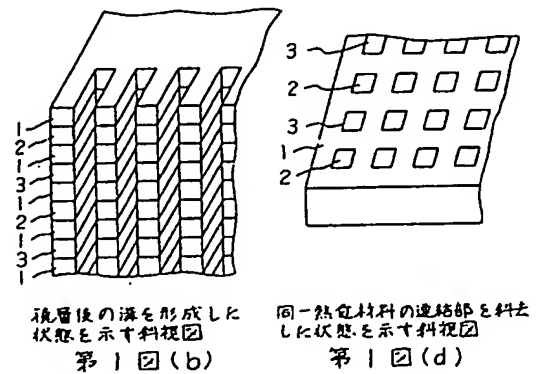
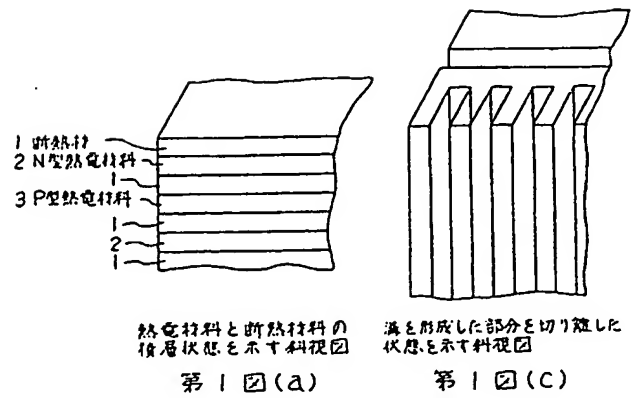
第1図(a)は熱電材料と断熱材料の積層状態を示す斜視図であり、第1図(b)は積層後の溝を形成した状態を示す斜視図であり、第1図(c)は積層母体より、溝を形成した部分を切り離した状態を示す斜視図であり、第1図(d)は溝に断熱材を充填し、同一熱電材料の連結部を除去した状態を示す斜視図であり、第2図は所定の電極を形成した熱電素子の斜視図である。

- 1 . . . 断熱材
- 2 . . . N形熱電材料
- 3 . . . P形熱電材料
- 4 . . . 電極

以 上

出願人 セイコー電子工業株式会社

代理人 弁理士 最 上 務(他1名)



所定の電極を形成した熱電素子の斜視図

第2図